

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-096698

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

D21H 27/12

D21H 13/26

H01B 3/52

H01B 17/56

(21)Application number : 2001-296880

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : FURUKAWA MIKIO  
TOMA KATSUYUKI  
YAMADA YOSHIHISA  
ITO AKIRA

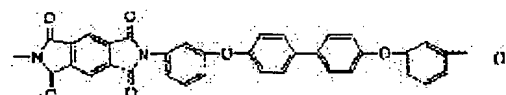
(54) HEAT-RESISTANT INSULATING PAPER SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a smooth heat-resistant insulating paper sheet suitable for a high-voltage or ultrahigh-voltage application, and hardly causing scuffing.

SOLUTION: This insulating paper sheet comprises polyimide fibers comprising a polyimide having a repeating unit represented by formula (1) as a constituent component, and the polyimide fibers at the surface are stuck to each other while keeping the fiber shape. The method for producing the insulating paper sheet comprises heating and pressurizing a base paper sheet obtained by wet papermaking by using the polyimide fibers cut into a staple fiber shape at a temperature not lower than the glass transition temperature of the polyimide and not higher than the melting point.

項目	単位	数値	単位
引張強度	MPa	12	12
引張伸び	%	10	10
引張率	MPa	10	10
引張率	%	10	10
引張率	MPa	10	10
引張率	%	10	10



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-96698  
(P2003-96698A)

(43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
D 2 1 H 27/12		D 2 1 H 27/12	4 L 0 5 5
13/26		13/26	5 G 3 0 5
H 0 1 B 3/52		H 0 1 B 3/52	C 5 G 3 3 3
17/56		17/56	L

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-296880(P2001-296880)

(22) 出願日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社  
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 古川 幹夫

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内

(72) 発明者 当麻 克行

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内

(72) 発明者 山田 良尚

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性絶縁紙及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高電圧、超高電圧の用途にも適応できる平滑で毛羽立ちの少ない耐熱性絶縁紙を提供する。

【解決手段】 下記構造式(1)で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなるポリイミド繊維を主たる構成成分とし、表面のポリイミド繊維が繊維形状を保った状態で相互に接着していることを特徴とする絶縁紙である。その製造方法としては、短繊維状にカットされたポリイミド繊維を用いて湿式抄造して得られた原紙を、当該ポリイミドのガラス転移点以上かつ融点以下の温度で加熱加圧する。

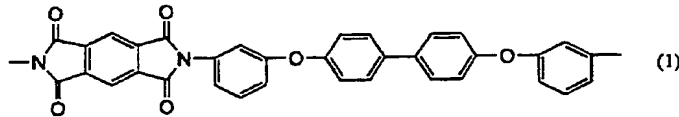
【化1】

測定項目	単位	実施例	比較例
目付	g/m <sup>2</sup>	52	52
厚さ	mm	0.085	0.1
かさ密度	g/cm <sup>3</sup>	0.8	0.52
熱収縮率	%	0.35	0.39
絶縁破壊強度	kV/mm	18	10
毛羽の発生数	個	0	7

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記構造式(1)で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなるポリイミド繊維を主たる構\*

\*成分とし、表面のポリイミド繊維が繊維形状を保った状態で相互に接着していることを特徴とする絶縁紙。  
【化1】



【請求項2】短繊維状にカットされたポリイミド繊維を用いて湿式抄造して得られた原紙を、当該ポリイミドのガラス転移点以上かつ融点以下の温度で加熱加圧することを特徴とする請求項1に記載の絶縁紙の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性絶縁紙に関するものであり、さらに詳しくは、耐熱性に優れたポリイミド繊維を主成分としており、高温下においても優れた電気絶縁性を維持することのできる、毛羽立ちの少ない耐熱性絶縁紙に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性絶縁紙としては芳香族ポリアミドからなる合成紙、すなわちアラミド紙が、耐熱性、電気絶縁性などに優れていることから有用であることが知られている。このようなアラミド紙としては、例えば、ポリメタフェニレンイソフタルアミドのフロックとファイブリッドを混抄した後、熱圧カレンダー加工することにより製造することができ、高温下でも強度が高く電気絶縁性に優れた耐熱性絶縁紙として知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記した例においては、ポリメタフェニレンイソフタルアミドのフロックが熱圧加工されてもほとんど塑性変形しないので、抄紙時の厚み斑がそのまま残り、また、シート表面のフロックに起因する毛羽立ちが避けられず、平滑で毛羽立ちの少ないアラミド紙を得ることは困難であった。一般※

※に、絶縁紙には平滑性が求められる。絶縁紙の平滑性が悪く厚み斑が顕著であると、特に薄い部分において電流の集中に起因する絶縁不良を生じたり、局部的絶縁破壊の原因となることが懸念されるからである。また、毛羽立ちの少ないことも求められる。毛羽が多いと絶縁破壊を生じる原因となり、特に50万Vクラスの高電圧送電や100万V以上の超高電圧送電用トランスに用いられる電気絶縁紙においては、微小な毛羽も局部的絶縁破壊を引き起こす恐れがあることによる。したがって、そのような用途においては、特に毛羽立ちの少ない耐熱性絶縁紙が求められている。そこで、本発明の課題は、高電圧、超高電圧の用途にも適応できる平滑で毛羽立ちの少ない耐熱性絶縁紙を提供することにある。

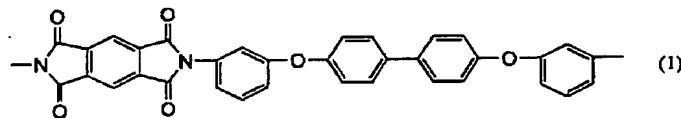
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく、耐熱性絶縁紙の素材として特定の化学構造を有する結晶性熱可塑性ポリイミドに着目し、このポリイミドからなる繊維を用いて得たポリイミド紙について鋭意検討を重ねた結果、耐熱性に優れ、かつ高温下においても優れた絶縁性を維持できる平滑で毛羽立ちの少ない絶縁紙が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は、第一に、下記構造式(1)で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなるポリイミド繊維を主たる構成成分とし、表面のポリイミド繊維が繊維形状を保った状態で相互に接着していることを特徴とする絶縁紙を要旨とするものである。

【0006】

【化2】



【0007】第二に、短繊維状にカットされたポリイミド繊維を用いて湿式抄造して得られた原紙を、当該ポリイミドのガラス転移点以上かつ融点以下の温度で加熱加圧することを特徴とする上記絶縁紙の製造方法を要旨とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の絶縁紙は、ポリイミドからなる繊維（以下、ポリイミド繊維と略記する）を必須の構成素材とするポリ

イミド紙である。一般にポリイミドは、原料となるテトラカルボン酸成分とジアミン成分の化学構造を選択することにより、種々特性を有するポリイミドとすることができる。

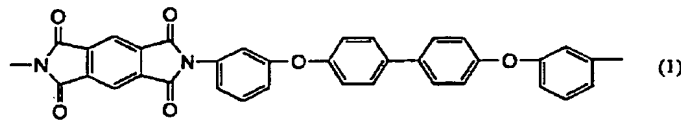
【0009】本発明におけるポリイミド繊維に用いるポリイミドは、下記構造式(1)で示される化学構造を繰り返し単位として有するポリイミドである。このようなポリイミドは、熱可塑性を有しているため熱加工性に優れ、かつ、耐熱性及び絶縁性に優れた結晶性ポリイミド

である。

【0010】

\*【化3】

\*



【0011】このようなポリイミドの具体例としては、例えば、三井化学株式会社製「オーラム」（商品名）が市販されており、このものは、DSC法によるガラス転移点

が250℃、融点が388℃という特性を有している。  
【0012】本発明に用いるポリイミド繊維としては、結晶化の進んだポリイミド繊維であることが好ましい。結晶化の進んだポリイミド繊維は、結晶化の進んでいないポリイミド繊維に比べて熱収縮が小さく、加熱冷却に伴う寸法変化が小さい。したがって、そのような結晶化の進んだポリイミド繊維を用いたポリイミド紙は、高温下で長期間使用した場合においても変形が生じにくく、また、寸法変化に伴う応力による劣化が生じたりすることも少ないので、耐熱性絶縁紙として使用した場合の長期安定性に優れており好ましい。本発明に用いるポリイミド繊維は、上記したように熱可塑性を有する結晶性ポリイミドからなるポリイミド繊維であるため、例えば、ポリイミドを熔融紡糸により繊維化した後、加熱延伸する方法により結晶化及び分子配向の進んだポリイミド繊維とすることができる。この際の加熱延伸としては、ポリイミド樹脂のガラス転移点以上の温度で行なうことが好ましく、また、延伸倍率を上げるほど結晶化及び分子配向が進む傾向にある。結晶化及び分子配向の進んだポリイミド繊維における結晶化の程度としては、X線回折法により測定される結晶化度が15%以上、さらには25%以上であることが好ましく、また、結晶部の配向度としては、80%以上であることが好ましい。

【0013】また、ポリイミドを繊維化する際には、種々特性を改善する目的で、上記構造式（1）で示される化学構造を有するポリイミドに、それ以外の化学構造を有するポリイミドを共重合もしくはブレンドしたポリイミドを用いてもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリアリレート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂などの他のポリマーを配合して繊維化してもよく、さらには酸化チタン、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの無機系フィラーを配合してもよい。

【0014】本発明に用いるポリイミド繊維の平均繊維径としては、3~30μmであることが好ましい。平均繊維径が3μm未満では、本発明の絶縁紙としてのポリイミド紙の強度が不足する傾向にあるので好ましくなく、一方、30μmを超えると、ポリイミド紙に加工した際の空隙が大きくなって、絶縁紙としての機能が低下する傾向

にあるので好ましくない。なお、繊維の断面形状としては、通常は円形のものが用いられるが、特に限定されるものではなく、異形断面であっても、不定形であっても差し支えない。

【0015】本発明の絶縁紙は、実質的に上記構造式（1）で示される繰返し単位を有するポリイミドからなるポリイミド繊維のみから形成されたポリイミド紙であってもよいが、特にこれに限定されることなく、種々目的のために他の繊維素材が配合されたものであってもよい。そのような他の繊維素材としては、例えば、上記構造式（1）で示される以外の繰返し単位を主体とするポリイミドからなるポリイミド繊維、もしくはPBO繊維、PBI繊維、PTFE繊維、アラミド繊維、PPS繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維等の有機繊維、あるいはガラス繊維、シリカ繊維、セラミックス繊維、ステンレス繊維等の無機繊維を挙げることができる。ただし、上記のポリイミド繊維を使用することによる効果を発現させるという点から、本発明の絶縁紙を形成する繊維素材の全質量のうち、上記構造式（1）で示される繰返し単位を有するポリイミドからなるポリイミド繊維の質量が占める割合としては、30%以上、さらには70%以上が好ましい。

【0016】本発明の絶縁紙を製造する好ましい方法としては、まず、ポリイミド繊維及び必要に応じて他の繊維素材を使用してポリイミド紙の原紙を抄造する。抄造方法としては特に限定されるものではないが、平滑性を確保しつつ目的の目付のポリイミド紙を得ることができる点から、湿式抄造法が好ましい。ポリイミド繊維及び他の繊維素材の繊維長としては、均一なポリイミド紙を得るという観点から、3~12mmが好ましい。湿式抄造法に用いる湿式抄造装置としては、特に限定されるものではなく、公知の抄紙機等を用いればよいが、具体的に例示すれば、円網式湿式抄紙機、短網傾斜式湿式抄紙機、長網傾斜式湿式抄紙機等が挙げられる。これらの湿式抄造装置には、熱風式、接触式もしくは輻射式の乾燥機が併設されていることが好ましい。

【0017】湿式抄造を行う工程としては、まず、短繊維状にカットした上記のポリイミド繊維と、必要に応じて配合される他の成分とを水等の分散媒中に投入して混合し、バルバー等を用いて均一に分散させてスラリーを調製する。そして、上記のような装置を用いてシート状に固液分離した後乾燥することにより、ポリイミド紙の原紙を得ることができる。なお、ポリイミド紙の平滑性

を向上させる目的で、抄造前にポリイミド繊維をリファイナーやピーター等によって解繊させる処理を行っていてもよい。また、抄造工程において原紙の強度を確保する目的で、原紙にポリイミド前駆体やエポキシ樹脂等を含むエマルジョンや溶液を含浸もしくはスプレーしてもよく、例えば、湿式抄造装置の抄造部と乾燥部の間に含浸装置やスプレー装置等を設けて行えばよい。

【0018】上記の工程によって湿式抄造されたポリイミド紙の原紙は、通常高い空隙率を有しており、耐熱性絶縁紙としての使用には適さない傾向にある。そこで、次に述べる加熱加圧の処理を原紙に施すことが好ましい。すなわち、本発明の製造方法としては、上記のポリイミド繊維を含むスラリーを調製して湿式抄造する工程に加え、得られた原紙を加熱加圧する工程を行うものである。この加熱加圧工程により、ポリイミド紙はより平滑となり、また、ポリイミド紙表面のポリイミド繊維が繊維形状を保ったまま相互に熱接着され、毛羽立ちが極めて少ないものとなる。

【0019】本発明の製造方法において、加熱加圧する際の加熱温度としては、ポリイミド繊維を形成する主たるポリイミドのガラス転移点以上かつ融点以下の温度とする。加熱温度が当該ガラス転移点未満の温度であると、目的とする加熱加圧の効果が十分に得られない。一方、加熱温度がポリイミドの融点を超えると、加熱時間や加圧条件にもよるが、ポリイミド繊維が溶融し、繊維の形状が損なわれて極度に融着するため、ポリイミド紙としての性能を発揮できなくなる。加熱温度としては、ポリイミド繊維同士の接着を強固なものにするという観点からは当該ポリイミドのガラス転移点より10℃以上高く、また、ポリイミド繊維の繊維形状を確実に保つという観点からは当該ポリイミドの融点より10℃以上低い温度に設定することがより好ましい。

【0020】また、加熱加圧する際の加圧圧力としては、特に限定されるものではないが、加圧圧力が高いほど得られるポリイミド紙中の空隙が減少して見かけ密度が増加する傾向にある。本発明の絶縁紙の見かけ密度は、構成素材によって一概には限定できないが、例えばポリイミド繊維のみから構成される場合、0.55～1.1g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることが好ましい。見かけ密度が0.55g/cm<sup>3</sup>未満であると、絶縁紙としての紙力（強度）が不足する傾向にあり、また、毛羽立ちが増加する傾向にあるので好ましくない。一方、見かけ密度が1.1g/cm<sup>3</sup>を超えると、ポリイミド紙中の空隙が極度に減少し、紙としての引裂き性や折曲げ性に劣る傾向にあるので好ましくない。したがって、本発明の製造方法において加熱加圧する際には、絶縁紙としてのポリイミド紙の見かけ密度が0.45～1.1g/cm<sup>3</sup>となるよう加熱加圧を行なうことが好ましく、通常0.05～10MPa程度の加圧圧力を採用すればよい。

【0021】上記のような加熱加圧を行う装置としては、特に限定されるものではなく、従来公知の加熱プレス装置等を用いればよいが、長尺の原紙を連続的に加熱加圧できるという点から、カレンダーロール装置や、対向する一対の金属製のベルト間で加熱プレスの行えるダブルベルトプレス装置等が好ましく用いられる。

【0022】上記のようにして得ることのできる本発明の絶縁紙は、熱可塑性を有するポリイミドからなる繊維を主たる構成成分とするポリイミド紙であって、上記の加熱加圧によって表面のポリイミド繊維がその繊維としての形状を保持しつつ相互に熱接着されているため、表面が極めて平滑となり、表面の毛羽の発生が極めて少ない。さらに、ポリイミド繊維相互の接着がポリイミド以外のバインダーを介しての接着ではないため、高温使用下においてもバインダーの耐熱性に影響されることなく、この性能は維持される。

【0023】毛羽の発生数としては、表面に10mm角の枠目を記した50mm×50mm大の絶縁紙を平板の上に静置させておき、直径1mm×長さ80mmの金属棒を乗せて金属棒を回転させることなく100gの荷重をかけつつ枠目上を約3秒間に一往復させ計50往復した後の毛羽発生数を実体顕微鏡（倍率40倍）を用いて観察する。この方法によって本発明の絶縁紙についての毛羽の発生数を計測したところ、1cm<sup>2</sup>当たり高々3以下であることが判明している。絶縁紙表面の毛羽立ちとしては、最初から存在している毛羽はもとより、切断、折り曲げ、曲げ回し等の加工を行なう際の毛羽の発生が問題となり、特に高圧送電用のトランスなどに用いられる場合、毛羽の部分において絶縁破壊が顕著になるといわれている。このような観点から、本発明の絶縁紙について上記した方法で計測される毛羽の発生数が3以下であることは好ましく、0であればさらに好ましい。

【0024】また、絶縁紙には、通常絶縁紙として利用される際の加工性を確保するため、薄いものが要求されることから、本発明の絶縁紙の目付（単位面積あたりの質量）としては、80g/m<sup>2</sup>以下であることが好ましい。絶縁紙には使用されるトランスやコイルなどの構成上、巻き付けなどの加工がしやすく高張らないことが要求されるので、薄手であることが好ましいのである。ただし、あまりに薄いと強度や絶縁性が確保できないことがあるので、実用上好ましい範囲としては、15～80g/m<sup>2</sup>程度である。なお、本発明の絶縁紙の厚さは、上記した製造方法によれば、通常0.15mm以下となる。

【0025】以上説明したように本発明の絶縁紙は構成されているので、耐熱性に優れ、かつ高温下においても優れた絶縁性を示し、毛羽立ちの発生も少ないので、高電圧、超高電圧対応の機器に使用される耐熱性絶縁紙として好適なものである。

【0026】

【実施例】以下に、本発明の一例を実施例によりさらに

詳しく説明する。本実施例で使用したポリイミド繊維は、上記した構造式(1)で示される繰返し単位を有し、DSC法によるガラス転移点が250℃、融点が388℃であるポリイミド樹脂(三井化学製「オーラムPL450J」)を用いて溶融紡糸および熱延伸することにより得られた、繊維径約13μmのフィラメントをカットしたものであった。このポリイミド繊維のX線回折による結晶化度は30%、配向度は90%であった。また、諸特性の評価は以下の方法に準じて行った。

①目付: JIS-P8124

②厚さと見かけ密度: JIS-P8118

③熱収縮率: 幅2cm×長さ15cmに切った短冊状サンプルを熱風炉中、230℃で30分間処理して、処理前後でのサンプルの長さの変化量から収縮率(%)を計算した。

④絶縁破壊強度: JIS-C2111

⑤毛羽の発生数: 表面に10mm角の樹目を記した50mm×50mm大の絶縁紙を平板の上に静置させておき、直径1mm×長さ80mmの金属棒を乗せて金属棒を回転させることなく100gの荷重をかけつつ樹目上を約3秒間に一往復させ計50往復した後の毛羽発生数を実体顕微鏡(倍率40倍)を用いて観察することにより計測した。

【0027】実施例

\*

測定項目	単位	実施例	比較例
目付	g/m <sup>2</sup>	52	52
厚さ	mm	0.065	0.1
かさ密度	g/cm <sup>3</sup>	0.8	0.52
熱収縮率	%	0.35	0.39
絶縁破壊強度	kV/mm	18	10
毛羽の発生数	個	0	7

【0030】実施例により得られた本発明の絶縁紙は、本発明の構成を全て備えており、実体顕微鏡観察の結果、表面のポリイミド繊維が繊維としての形状を保ったまま相互に熱接着している形態が認められ、また、毛羽の発生が認められなかった。このため、優れた耐熱性と絶縁特性を有するものであり、さらに、切断、折り曲げ、巻き直し等の加工も自在であった。これに対して比較例では、加圧時の加熱温度が低く不適切な条件で製造されたため、ポリイミド繊維相互の接着が認められず、毛羽の発生も多かったため、絶縁特性に劣るものであった。

\* 5mm長にカットされたポリイミド繊維60質量部と、同じく5mmにカットされたポリイミド繊維をビーターにて60分撹縮処理したものの40質量部とを、バルバーを用いて水中に分散させることにより、固形分濃度0.05質量%のスラリーを得た。このスラリーを用いて傾斜短網式連続抄紙機により抄造し、次いで、抄紙機に併設された熱風式乾燥機により140℃で乾燥してポリイミド紙の原紙を得た。上記で得た原紙を連続プレス機(ダブルベルトプレス; サンドビック社製)を用いて0.25MPaの加圧下240℃で2分間、300℃で5分間加圧下加熱することにより、目付52g/m<sup>2</sup>、見かけ密度0.8g/cm<sup>3</sup>、厚さ0.065mmの本発明の絶縁紙を得た。

【0028】比較例

上記実施例において得られたポリイミド紙の原紙を連続プレス機で加圧下加熱する際、0.25MPaの加圧下180℃で2分間、230℃で5分間の条件で行い、目付52g/m<sup>2</sup>、見かけ密度0.51g/cm<sup>3</sup>、厚さ0.1mmの比較用の絶縁紙を得た。なお、上記の実施例及び比較例で得られた絶縁紙の諸特性を下記表1に示す。

【0029】

【表1】

※

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の絶縁紙は、平滑で毛羽の発生がほとんど無く、耐熱性、電気絶縁性に優れているので、高温下での電気絶縁性が要求される耐熱性絶縁紙として、特に高電圧、超高電圧機器用に好適である。また、毛羽の発生がほとんど無く平滑性が高いことから、絶縁紙のみならず耐熱性の要求される印刷ラベル等にも好適に転用することができるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 顕

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4L055 AF34 BB03 BE20 FA19 FA30  
GA02  
5G305 AA02 AA03 AB02 AB24 BA23  
CA21  
5G333 AA02 AB05 AB14 BA01 CA01  
CB12 DA06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**